

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

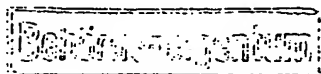
**C 07 C 43/04**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 9/10

C 07 C 41/06

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 53 769 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 28 53 769**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 53 769.1-42

⑬

Anmeldetag:

13. 12. 78

⑭

Offenlegungstag:

19. 6. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von reinem MTB und weitgehend isobutenfreiem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch

⑦①

Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

⑦②

Erfinder:

Droste, Wilhelm, Dr.; Obenaus, Fritz, Dr.; 4370 Marl

⑤⑥

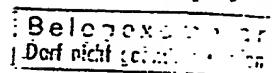
Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 27 52 111

US-Z: Chemical Abstracts, Band 89 (1978) Ref.  
27 371, (JP-K 77-62 206)

**DE 28 53 769 A 1**



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von reinem MTB und weitgehend isobutenfreiem  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch durch  
5 Umsetzen des im  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen Isobutens mit überschüssigem Methanol in der Flüssigphase bei erhöhten Temperaturen an stark sauren makroporösen organischen Ionenaustauscherharzen, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß man  
a) Methanol und Isobuten im Molverhältnis 2 : 1 bis 5 : 1, bei Temperaturen zwischen 30 und 100 °C zur Reaktion bringt,  
b) anschließend die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe als Kopfprodukt unter einem Druck von 2 bis 10 bar aus der Ko-  
15 lonne entfernt,  
c) das Sumpfprodukt dieser Kolonne in einer zweiten Kolonne bei Normaldruck oder geringem Überdruck bis 2 bar am Kopf der Kolonne destilliert, das Sumpfprodukt dieser Destillation gegebenenfalls nach Abtrennung eines Teils des gebildeten tert.-  
20 Butanols und der  $C_8$ -Olefine in die Reaktionszone a) zurückgeführt und  
d) das Destillat dieser zweiten Kolonne in einer dritten Destillationskolonne unter einem Druck von 5 bis 30 bar destilliert, das hierbei anfallende Destillat wieder in den Zulauf der zweiten Kolonne zurückführt und aus dem Sumpf der Kolonne reinen Methyl-tert.-butylether abzieht.  
25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
30 daß man bei Stufe a) in einem Temperaturbereich von 50 bis 100 °C arbeitet.

030025/0358

ORIGINAL INSPECTED

-2-  
- - -

2853769

O.Z. 3052

16

3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß in Stufe a) die Reaktionstemperatur im vorderen Teil des  
Katalysatorbettes zwischen 50 und 100 °C und im folgenden, min-  
destens ein Drittel der Reaktionszone umfassenden Teil, unter-  
halb 50 °C bis herab zu einer Temperatur von etwa 30 °C gehalten  
wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man in Stufe a) Methanol und Isobuten im Molverhältnis  
2,5 : 1 bis 4 : 1 einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kopfprodukt in Stufe b) weniger als 0,25 Gewichtspro-  
zent Isobuten enthält.

03002570358

18

2853769

Belegexemplar  
Darf nicht gegen Fertigung

- 3 -

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
- RSP PATENTE -

- X -

O. Z. 3052

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von reinem MTB und weit-  
gehend isobutenfreiem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch

Es ist bekannt, daß Methyl-tert.-butylether (MTB) durch säurekatalysierte Anlagerung von Methanol an Isobuten hergestellt werden kann. Als Katalysatoren haben sich sulfonierte organische Harze (z. B. US-PS 2 480 940), insbesondere die sulfonierten, mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolharze (US-PS 2 922 822), die gelartig beschaffen sein können oder zur Vergrößerung der Oberfläche und damit zur Vergrößerung der Umsetzungsgeschwindigkeit eine Schwammstruktur mit Makroporen besitzen können (DE-PS 12 24 294, Beispiel 8; US-PS 3 482 952), durchgesetzt.

Da die Umsetzung zwischen Methanol und Isobuten sehr selektiv verläuft, wird im allgemeinen kein reines Isobuten, sondern ein isobutenhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt. Insbesondere wird der von Butadien befreite Crack-C<sub>4</sub>-Schnitt - das sogenannte Raffinat I - für die Umsetzung eingesetzt, jedoch können auch andere isobutenhaltige C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemische verwendet werden (US-PS 3 121 124; DE-OS 25 21 673).

Wird für die MTB-Herstellung Raffinat I eingesetzt, so wird der nicht umgesetzte Rest des Kohlenwasserstoffgemisches Raffinat II genannt. Soll das Raffinat II als Ausgangsmaterial für die Herstel-

030025/0358

ORIGINAL INSPECTED

- 4 -

lung weiterer Produkte, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylethylketon bzw. für die Buten-(1)-Gewinnung oder auch bei Polymerisationen eingesetzt werden, so werden hohe Qualitätsanforderungen an das Raffinat II gestellt. Insbesondere bei Verwendung für die destillative Gewinnung des Buten-(1) aus dem Raffinat II muß der Isobuten-Gehalt im Raffinat II wesentlich weniger als 1 % betragen, besser noch weniger als 0,25 Gewichtsprozent, da das Isobuten durch Destillation von Buten-(1) nicht abgetrennt werden kann und daher vollständig im Buten-(1) verbleibt. Ein Maximalgehalt an Isobuten von weniger als 0,25 Gewichtsprozent im Raffinat II bedeutet aber, daß bei der Entfernung des Isobutens durch Reaktion ein Isobuten-Umsatz von mindestens 99,75 % erreicht werden muß.

Bei der Umsetzung von Isobuten mit Methanol zu MTB fällt kein reines MTB an, sondern nur MTB-Methanol-Azeotrop neben Methanol. Für die Abtrennung des Methanols vom MTB wurden schon Lösungen vorgeschlagen, z. B. eine Extraktivdestillation mit Dimethylsulf-oxid (JP-OS 73 - 00509) oder eine Wasserwäsche (DE-OS 22 46 004 und US-PS 3 726 942). In der US-PS 3 940 450 wird die Methanol-MTB-Trennung zweistufig mit Pentan als Hilfsmittel durchgeführt. Alle diese Verfahren sind relativ aufwendig, denn die eingesetzten Hilfsstoffe müssen wieder praktisch vollständig aus dem MTB und dem Methanol entfernt werden. Die erzielbaren Isobuten-Umsätze sind unbefriedigend. In dem Verfahren nach der US-PS 3 726 942 wird nur 70 % des Isobutens zu MTB umgesetzt, während nach US-PS 3 940 450 eine MTB-Ausbeute von 80 % erreicht wird.

In der DE-OS 25 21 963 und der DE-OS 25 21 964 werden Verfahren zur Herstellung von MTB durch Umsetzung von Isobuten enthalten. den C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen mit Methanol in zwei Reaktionszonen beschrieben. Jedoch sind auch mit diesen beiden Verfahren ausreichend hohe Isobuten-Umsätze gezielt nicht erreichbar (niedrigster Isobuten-Gehalt mit 0,27 % im Beispiel 6 der DE-OS

- 5 -

25 21 964). Zur Erzielung hoher Isobuten-Umsätze bei der Herstellung von methanolfreiem MTB ist es notwendig, in einer der beiden Reaktionsstufen mit hohen Reaktortemperaturen oder molarem Isobuten-Überschuß (gegenüber Methanol) zu arbeiten. Dadurch entstehen jedoch neben MTB auch Oligomerisationsprodukte des Isobutens (Di- und Trimerisierung) und es findet unerwünschterweise eine beträchtliche Isomerisierung der  $C_4$ -Olefine im Kohlenwasserstoffgemisch statt. Für eine eventuell nachfolgende destillative Gewinnung des Buten-(1) aus dem  $C_4$ -Gemisch wirkt sich die Isomerisierung des Buten-(1) zu Buten-(2) als Produktverlust aus.

In der DE-OS 26 29 769 wird zwar ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von MTB beschrieben, bei dem die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ohne Anwendung von Hilfsstoffen durchgeführt wird und das die oben erwähnten Nachteile wie Bildung von Oligomerisationsprodukten des Isobutens und Isomerisierung der nicht umgesetzten  $C_4$ -Olefine nicht aufweist, jedoch kann nur ein maximaler Isobuten-Umsatz von etwa 98,6 % erreicht werden, so daß im verbleibenden  $C_4$ -Gemisch (Raffinat II) mehr als 1 % Isobuten enthalten ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von reinem MTB und Gewinnung von praktisch isobutenfreiem  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch zu finden, wobei für bestimmte Anwendungszwecke auch ein Isobutengehalt  $< 0,25$  Gewichtsprozent anzustreben ist. Diese Aufgabe wurde durch die beanspruchte Verfahrenskombination gelöst.

Das Molverhältnis zwischen Methanol und Isobuten im Einsatzgemisch soll im Bereich von 2 : 1 bis 5 : 1 liegen. Unterhalb eines Molverhältnisses von 2 : 1 könnte der angestrebte hohe Isobuten-Umsatz von weit über 99 % nur bei gleichzeitiger, starker Erniedrigung der Reaktionstemperatur erreicht werden. Eine starke Er-

030025/0358

niedrigung der Reaktionstemperatur bewirkt aber eine die praktische Anwendung ausschließende Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

- 5 Oberhalb eines Molverhältnisses von 5 : 1 wird das Verfahren wegen der steigenden Abtrennkosten für das Methanol unwirtschaftlich. Es müssen bei der Destillation zu große Mengen Methanol im Kreise gefahren werden und darüber hinaus wird der Effekt der Umsatzsteigerung mit zunehmendem Methanolüberschuß immer geringer. Um die
- 10 in der Praxis für viele Zwecke geforderte Verringerung des Isobuten-Gehaltes im Raffinat II auf unter 0,25 Gewichtsprozent erreichen zu können, wählt man bevorzugt einen molaren Methanolüberschuß im Vergleich zum Isobuten von etwa 2,5 : 1 bis 4 : 1.
- 15 Die Reaktionstemperatur für die Umsetzung Methanol mit Isobuten liegen zwischen 30 und 100 °C. Im allgemeinen arbeitet man zwecks Erzielung einer guten Reaktionsgeschwindigkeit in einem Temperaturbereich von 50 bis 100 °C. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, die Reaktionstemperatur im vorderen Teil des Katalysator-
- 20 bettes zwischen 50 und 100 °C zu halten und im folgenden, mindestens ein Drittel der Reaktionszone umfassenden Teil eine Temperatur unterhalb 50 °C bis herab zu einer Temperatur von etwa 30 °C einzuhalten.
- 25 Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches am Katalysator hängt von der Aktivität des Katalysators ab und ist daher für jeden Katalysator individuell zu ermitteln. Für die hochaktiven makroporösen Ionenaustauscherharze als Katalysatoren liegt die Verweilzeit im allgemeinen zwischen 10 und 60 Minuten.
- 30 Das Verfahren ist zur Verdeutlichung in Abb. 1 wiedergegeben. Raffinat I und Methanol werden durch die Leitungen 1 bzw. 2 und Leitung 3 in den Reaktor gegeben. Das den Reaktor verlassende Reak-

- 4 -

tionsgemisch wird durch Leitung 4 einer Druckkolonne (K 1) zugeführt. In dieser Kolonne werden die nicht an der Reaktion beteiligten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe und die geringen Mengen nicht umgesetzten Isobutens als Raffinat II über Kopf abdestilliert (Leitung 5), während im Sumpf das in der Reaktion entstandene MTB und überschüssiges Methanol anfällt. Entsprechend dem bei der Destillation eingestellten Druck enthält das Destillat geringe Mengen Methanol, das mit den  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen ein Azeotrop bildet. Dieses Methanol kann in an sich bekannter Weise durch Extraktion mit Wasser aus dem Raffinat II entfernt werden. Der Kopfdruck in der Kolonne K 1 kann zwischen 2 und 10 bar, insbesondere zwischen 6 und 8 bar, liegen, da in diesem Bereich die Kondensation des Destillats mit Kühlwasser besonders wirtschaftlich betrieben werden kann.

Das Sumpfprodukt der Kolonne K 1 wird über die Leitungen 6 und 7 der Kolonne K 2 zugeführt. Im Sumpf der Kolonne K 2 fällt die Hauptmenge des bei der Reaktion im Überschuß eingesetzten Methanols an, gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen tert.-Butanol (TBA) und  $C_8$ -Olefinen, die als Nebenprodukte bei der Reaktion entstehen können, und wird über Leitung 9 abgezogen. Während an  $C_8$ -Olefinen im angegebenen Bereich der Reaktionsbedingungen nur Spuren entstehen, hängt die entstandene TBA-Menge von dem Wassergehalt des eingesetzten Methanols und des Kohlenwasserstoffgemisches ab. Dieses Sumpfprodukt der Kolonne K 2 wird über Leitung 11 und 14 erneut in die Reaktion eingesetzt. Ein Teilstrom muß jedoch gegebenenfalls vor der Rückführung in die Reaktion zwecks Aufarbeitung über Leitung 10 der Kolonne K 4 zugeführt werden, wo die bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte TBA und  $C_8$ -Olefine abgetrennt werden. Der Anteil des in der Kolonne K 4 aufzuarbeitenden Produktes hängt von den TBA- bzw.  $C_8$ -Olefinmengen ab, die einerseits entstehen und andererseits im Reaktionskreislauf verbleiben können. Es sind TBA- bzw.  $C_8$ -Olefinanteile von mindestens 1 bis 2 Gewichtsprozent im rückgeführten Methanol zulässig, so daß

030025/0358



- 8 -

sich das der Kolonne K 4 über Leitung 10 zugeführte Produkt stets auf einen kleinen Anteil des anfallenden Sumpfproduktes der Kolonne K 2 beschränkt. In Kolonne K 4 werden die Hochsieder TBA- und C<sub>8</sub>-Olefine aus dem Sumpf über Leitung 12 entfernt. Das Kopfprodukt wird über die Leitungen 13 und 14 mit dem Methanol aus Leitung 2 vereinigt und in den Reaktor zurückgegeben.

Das Kopfprodukt der Kolonne K 2 wird über Leitung 8 der Druckkolonne K 3 zugeleitet, wo als Sumpfprodukt reines MTB anfällt (Leitung 16) und als Kopfprodukt ein MTB-Methanol-Azeotrop mit einem Methanolanteil entsprechend dem in der Kolonne eingestellten Druck. Das Kopfprodukt der Kolonne K 3 wird über die Leitungen 15 und 7 in die Kolonne K 2 zurückgegeben. Um den MTB-Anteil im Kopfprodukt der Kolonne K 3 und damit die in den Zulauf der Kolonne K 2 zurückgeführte Menge zu reduzieren, sollte der Druck in der Kolonne K 3 möglichst hoch gewählt werden. Der Druck der Kolonne K 3 sollte daher im Bereich zwischen 5 und 30 bar liegen. Die obere Grenze des Druckes ergibt sich aus rein wirtschaftlichen Überlegungen, welche die Gegenläufigkeit von Energie- und Investitionskosten betreffen.

Am Kopf der Kolonne K 2 kann MTB nur bis zum MTB-Methanol-Azeotrop angereichert abdestilliert werden. Aus diesem Grund sollte der Druck in der Kolonne möglichst niedrig gehalten werden, um die im Azeotrop vorhandene Methanolmenge und damit das im Kreisgeführte Kopfprodukt der Kolonne K 3 zu reduzieren. Technisch sinnvoll und besonders wirtschaftlich ist die Fahrweise bei Normaldruck oder einem Kopfdruck bis zu 2,0 bar.

Durch das oben beschriebene Verfahren läßt sich in einfacher Weise unter Verwendung nur eines Reaktors bei praktisch vollständigem Isobuten-Umsatz reines MTB erzeugen. Ein praktisch vollständiger

-9-

Isobuten-Umsatz bedeutet, daß das nicht an der Reaktion beteiligte  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch weitgehend isobutenfrei ist und für eine destillative Abtrennung von reinem Buten-(1) oder für selektive chemische Umsetzungen der n-Butene eingesetzt werden kann.

- 5 Die folgenden Beispiele dienen den Erläuterungen des Verfahrens, sollen es jedoch in keiner Weise eingrenzen.

#### Beispiel 1

- 10 In einem Reaktor, der mit 220 l stark saurem Ionenaustauscher (makroporöses, sulfoniertes, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrolharz) gefüllt ist und aus dem durch Einbau geeigneter Kühleinrichtungen die entstehende Reaktionswärme gut abgeführt werden kann, werden über Leitung 1 100,02 kg/h Raffinat I, in dem 45,00  
15 kg/h Isobuten, 26,1 kg Buten-(1) und 0,02 kg/h Wasser enthalten sind, über Leitung 2 27,88 kg/h Methanol, das 0,02 kg Wasser enthält, und über Leitung 14 76,45 kg/h zurückgeführtes Methanol, das 0,09 kg/h  $C_8$ -Olefine und 1,44 kg/h tert.-Butanol enthält, geleitet. Das Molverhältnis von Methanol zu Isobuten beträgt 4 : 1.

- 20 Bei einer Temperatur von 52 °C im Inneren des Katalysatorbettes werden 99,71 % des Isobutens umgesetzt. Den Reaktor verlassen durch Leitung 4 folgende Produkte: 77,23 kg/h Methanol, 0,13 kg/h Isobuten, 55 kg/h n- $C_4$ -Olefin/Butan-Gemisch [darin 26,1 kg Buten-(1)],  
25 (1)], 70,29 kg/h MTB, 0,10 kg/h  $C_8$ -Olefine, 1,60 kg/h tert.-Butanol.

- Das Reaktionsprodukt wird zunächst zur Abtrennung der nicht umgesetzten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe der Druckkolonne K 1 (Kopfdruck  
30 6 bar) zugeführt, wo am Kopf der Kolonne über Leitung 5 insgesamt 55,00 kg/h n- $C_4$ -Olefin/Butan-Gemisch, 0,13 kg/h Isobuten, 2,18 kg/h Methanol abgenommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne K 1 hat die Zusammensetzung 75,05 kg/h Methanol, 70,29 kg/h MTB,

030025/0358

-10-

0, 10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1, 60 kg/h tert. -Butanol und wird über die Leitungen 6 und 7 in die bei einem Druck von 1, 35 bar betriebene Kolonne K 2 gegeben.

- 5      Zusätzlich mit dem über die Leitungen 15 und 7 zurückgeführten Kopfprodukt der Kolonne K 3 ergibt sich daraus ein Gesamtzulauf zur Kolonne K 2 von 90, 23 kg/h Methanol, 88, 11 kg/h MTB, 0, 10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1, 60 kg/h tert. -Butanol.
- 10     Bei einem Kopfdruck von 1, 35 bar wird am Kopf der Kolonne K 2 über Leitung 8 ein MTB-Methanol-Azeotrop mit 14, 7 % Methanol, was einer Mischung von 88, 11 kg/h MTB und 15, 18 kg/h Methanol entspricht, abgezogen.
- 15     Aus dem Sumpf der Kolonne K 2 wird durch Leitung 9 ein Produkt folgender Zusammensetzung: 75, 05 kg/h Methanol, 0, 10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1, 60 kg/h tert. -Butanol abgezogen.
- 20     Um eine Anreicherung der C<sub>8</sub>-Olefine und des tert. -Butanols im Reaktionskreislauf zu vermeiden, werden 10 % dieses Produktes über Leitung 10 in die Kolonne K 4 gegeben, während die restlichen 90 % über die Leitungen 11 und 14 direkt in den Reaktor zurückgeführt werden. Aus der bei Normaldruck betriebenen Kolonne K 4 werden über Leitung 13 als Sumpfprodukt 0, 13 kg/h Methanol, 0, 16 kg/h tert. -Butanol und 0, 01 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine abgezogen. Als Destillat fallen 7, 38 kg/h Methanol an, das über Leitung 12 abgezogen wird und mit der Hauptmenge des Sumpfabganges der Kolonne K 2 (Leitung 11) wieder vereinigt wird, so daß die insgesamt in die Reaktion durch Leitung 14 zurückgeführte Menge sich wie folgt zusammensetzt:
- 30     74, 92 kg/h Methanol, 0, 09 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1, 44 kg/h tert. -Butanol.

-11-

Das Kopfprodukt der Kolonne K 2 wird über Leitung 8 in die Kolonne K 3 gegeben, die einen Kopfdruck von 30 bar aufweist. Das MTB-Methanol-Azeotrop enthält bei einem Druck von 30 bar 46 % Methanol, so daß am Kopf der Kolonne K 3 15,18 kg/h Methanol und 17,82 kg/h MTB anfallen, die über Leitung 15 wieder in die Kolonne K 2 zurückgeführt werden. Aus dem Sumpf der Kolonne K 3 werden über Leitung 16 70,29 kg/h MTB einer Reinheit von ca. 99,9 Gewichtsprozent abgenommen.

Aus 27,88 kg/h Methanol und 100,02 kg/h Raffinat I werden also 70,29 kg/h hochreiner MTB und 55,13 kg/h Raffinat II mit einem Gehalt von 0,24 % Isobuten (methanolfrei gerechnet) hergestellt. Bei der Umsetzung traten keine feststellbaren Verluste an Buten-(1) ein.

#### 15 Beispiel 2

In einen Reaktor, der mit 200 l stark saurem Ionenaustauscher (makroporöses, sulfoniertes, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrolharz) gefüllt ist und aus dem durch Einbau geeigneter Kühleinrichtungen die entstehende Reaktionswärme gut abgeführt werden kann, werden bei einem Eingangsdruck von ca. 10 bar als flüssige Mischung über Leitung 1 100,02 kg/h C<sub>4</sub>-Schnitt (Raffinat I), der 45 kg Isobuten, 26,1 kg Buten-(1) und 0,02 kg H<sub>2</sub>O enthält, über Leitung 2 27,94 kg/h Methanol, das 0,01 kg/h H<sub>2</sub>O enthält, und über Leitung 14 37,03 kg/h einer Mischung aus 36,51 kg Methanol, 0,04 kg C<sub>8</sub>-Olefine und 0,48 kg tert.-Butanol geleitet. Das entspricht einem Molverhältnis von 2,51 : 1 für Methanol zu Isobuten. Bei einer maximalen Temperatur von etwa 80 °C im vorderen Teil des Reaktorbettes und einer Temperatur von 40 °C im letzten Drittel des Katalysatorbettes werden 99,76 % des Isobutens umgesetzt.

Das Reaktionsprodukt der Zusammensetzung 38,86 kg/h Methanol, 0,11 kg/h Isobuten, 55,00 kg/h n-C<sub>4</sub>-Olefin/Butan-Gemisch [darin

26, 1 kg Buten-(1), 70, 37 kg/h MTB, 0, 05 kg/h  $C_8$ -Olefine, 0, 60 kg/h tert. -Butanol wird dann zur Abtrennung der nicht umgesetzten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe über Leitung 4 der Druckkolonne K 1 zugeführt, wo am Kopf der Kolonne über Leitung 5 55, 00 kg/h n- $C_4$ -Olefin/Butan-Gemisch, 0, 11 kg/h Isobuten, 2, 18 kg/h Methanol abgenommen werden. Methanol bildet unter den Destillationsbedingungen (Kopfdruck 6 bar) mit den  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen ein Azeotrop. Das Sumpfprodukt der Kolonne K 1 wird über Leitung 6 abgezogen und über Leitung 7 in die bei einem Druck von 1, 35 bar betriebene Kolonne K 2 gegeben. Es hat die Zusammensetzung 36, 68 kg/h Methanol, 70, 37 kg/h MTB, 0, 05 kg/h  $C_8$ -Olefine, 0, 60 kg/h tert. -Butanol.

Zusätzlich mit dem über die Leitungen 15 und 7 zurückgeführten Kopfprodukt der Kolonne K 3 ergibt sich daraus ein Gesamtzulauf zur Kolonne K 2 von 56, 97 kg/h Methanol, 117, 71 kg/h MTB, 0, 05 kg/h  $C_8$ -Olefine, 0, 60 kg/h tert. -Butanol. Das als Kopfprodukt der Kolonne K 2 anfallende MTB-Methanol-Azeotrop enthält 14, 7 % Methanol, was einer Mischung von 117, 71 kg/h MTB und 20, 29 kg/h Methanol entspricht. Es wird über Leitung 8 in die Kolonne K 3 gegeben. Aus dem Sumpf der Kolonne K 2 wird über Leitung 9 ein Produkt folgender Zusammensetzung: 36, 68 kg/h Methanol, 0, 05 kg/h  $C_8$ -Olefine, 0, 60 kg/h tert. -Butanol abgezogen.

Um eine Anreicherung der  $C_8$ -Olefine und des tert. -Butanols im Reaktionskreislauf zu vermeiden, werden 20 % dieses Produktes über Leitung 10 in die Kolonne K 4 gegeben, während die restlichen 80 % über die Leitungen 11, 14 und 3 direkt in den Reaktor zurückgeführt werden. Aus der bei Normaldruck betriebenen Kolonne K 4 werden aus dem Sumpf 0, 3 kg/h abgezogen, die neben Methanol 0, 01 kg/h  $C_8$ -Olefine und 0, 12 kg/h tert. -Butanol enthalten (Leitung 13). Als Destillat werden gleichzeitig 7, 17 kg/h Methanol erhalten. Dieses Methanol wird über Leitung 12 mit der Hauptmenge des

Sumpfabgangs der Kolonne K 2 (Leitung 11) wieder vereinigt, so daß die insgesamt durch Leitung 14 in den Reaktor zurückgeführte Menge sich wie folgt zusammensetzt: 36, 51 kg/h Methanol, 0, 04 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 0, 48 kg/h tert. -Butanol.

5

Das Kopfprodukt der Kolonne K 2 wird über Leitung 8 in die Kolonne K 3 gegeben, die einen Kopfdruck von 8, 6 bar aufweist. Bei einem Druck von 8, 6 bar enthält das MTB-Methanol-Azeotrop 30 % Methanol, so daß am Kopf der Kolonne K 3 20, 29 kg/h Methanol und 47, 34 kg/h MTB anfallen, die durch Leitung 15 wieder in die Kolonne K 2 zurückgeführt werden. Am Sumpf der Kolonne K 3 fallen dann 70, 37 kg/h MTB mit einer Reinheit von > 99, 9 Gewichtsprozent an und werden durch Leitung 16 abgezogen.

10

Aus 27, 94 kg/h Methanol und 100, 02 kg/h Raffinat I werden also 70, 37 kg/h hochreiner MTB und 55, 11 kg/h Raffinat II mit einem Gehalt von 0, 20 % Isobuten (methanolfrei gerechnet) hergestellt. Bei der Umsetzung traten keine feststellbaren Verluste an Buten-(1) ein.

15

### 20 Beispiel 3

In einen Reaktor, der mit 200 l stark saurem Ionenaustauscher (makroporöses, sulfoniertes, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrolharz) gefüllt ist und aus dem durch Einbau geeigneter Kühleinrichtungen die entstehende Reaktionswärme gut abgeführt werden kann, werden über Leitung 1 100, 02 kg/h Raffinat I, in dem 45, 00 kg/h Isobuten, 26, 1 kg/h Buten-(1) und 0, 02 kg/h Wasser enthalten sind, über Leitung 2 28, 04 kg/h Methanol, das 0, 02 kg Wasser enthält, und über Leitung 14 63, 71 kg/h zurückgeführtes Methanol, das 0, 09 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine und 1, 44 kg/h tert. -Butanol enthält, geleitet. Das Molverhältnis von Methanol zu Isobuten beträgt 3, 51 : 1.

25

30

ORIGINAL INSPECTED

030025/0358

- 14 -

Bei einer maximalen Temperatur von etwa 80 °C im vorderen Teil des Katalysatorbettes und einer Temperatur von 40 °C im letzten Drittel des Katalysatorbettes werden 99,84 % des Isobutens umgesetzt. Den Reaktor verlassen durch Leitung 4 folgende Produkte:

5 64,62 kg/h Methanol, 0,08 kg/h Isobuten, 55,00 kg/h n-C<sub>4</sub>-Olefin/Butan-Gemisch [darin 26,1 kg Buten-(1)], 70,38 kg/h MTB, 0,10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1,60 kg/h tert.-Butanol.

10 Das Reaktionsprodukt wird zunächst zur Abtrennung der nicht umgesetzten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe der Druckkolonne K 1 (Kopfdruck 6 bar) zugeführt, wo am Kopf der Kolonne über Leitung 5 insgesamt 55,00 kg/h n-C<sub>4</sub>-Olefin/Butan-Gemisch, 0,07 kg/h Isobuten, 2,18 kg/h Methanol abgenommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne K 1 hat die Zusammensetzung: 62,44 kg/h Methanol, 70,38 kg/h

15 MTB, 0,10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1,60 kg/h tert.-Butanol und wird über die Leitungen 6 und 7 in die bei einem Druck von 1,35 bar betriebene Kolonne K 2 gegeben.

20 Zusätzlich mit dem über die Leitungen 15 und 7 zurückgeführten Kopfprodukt der Kolonne K 3 ergibt sich daraus ein Gesamtzulauf zur Kolonne K 2 von 77,62 kg/h Methanol, 88,20 kg/h MTB, 0,10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1,60 kg/h tert.-Butanol.

25 Bei einem Kopfdruck von 1,35 bar wird am Kopf der Kolonne K 2 über Leitung 8 ein MTB-Methanol-Azeotrop mit 14,7 % Methanol, was einer Mischung von 88,20 kg/h MTB und 15,18 kg/h Methanol entspricht, abgezogen.

30 Aus dem Sumpf der Kolonne K 2 wird durch Leitung 9 ein Produkt folgender Zusammensetzung: 62,44 kg/h Methanol, 0,10 kg/h C<sub>8</sub>-Olefine, 1,60 kg/h tert.-Butanol abgezogen.

ORIGINAL INSPECTED

- Um eine Anreicherung der  $C_8$ -Olefine und des tert.-Butanols im Reaktionskreislauf zu vermeiden, werden 10 % dieses Produktes über Leitung 10 in die Kolonne K 4 gegeben, während die restlichen 90 % über die Leitungen 11 und 14 direkt in den Reaktor zurückgeführt werden. Aus der bei Normaldruck betriebenen Kolonne K 4 werden über Leitung 13 0,43 kg/h Sumpfprodukt abgezogen, das 0,01 kg/h  $C_8$ -Olefine und 0,16 kg/h tert.-Butanol neben Methanol enthält. Als Destillat fallen 5,98 kg/h Methanol an. Dieses Methanol wird über Leitung 12 abgezogen und mit der Hauptmenge des Sumpf-  
10 abganges der Kolonne K 2 (Leitung 11) wieder vereinigt, so daß die insgesamt in die Reaktion durch Leitung 14 zurückgeführte Menge sich wie folgt zusammensetzt: 62,18 kg/h Methanol, 0,09 kg/h  $C_8$ -Olefine, 1,44 kg/h tert.-Butanol.
- 15 Das Kopfprodukt der Kolonne K 2 wird über Leitung 8 in die Kolonne K 3 gegeben, die einen Kopfdruck von 30 bar aufweist. Das MTB-Methanol-Azeotrop enthält bei einem Druck von 30 bar 46 % Methanol, so daß am Kopf der Kolonne K 3 15,18 kg/h Methanol und 17,82 kg/h MTB anfallen, die über Leitung 15 wieder in die Kolonne K 2  
20 zurückgeführt werden. Aus dem Sumpf der Kolonne K 3 wird über Leitung 16 70,38 kg/h MTB einer Reinheit von ca. 99,9 Gewichtsprozent abgenommen.
- Aus 28,04 kg/h Methanol und 100,02 kg/h Raffinat I werden also  
25 70,38 kg/h hochreiner MTB und 55,07 kg/h Raffinat II mit einem Gehalt von 0,13 % Isobuten (methanolfrei gerechnet) hergestellt. Bei der Umsetzung traten keine feststellbaren Verluste an Buten-(1) ein.



-16-  
Leerseite

- 17 -

Nummer: 28 53 769  
 Int. Cl.2: C 07 C 43/04  
 Anmeldetag: 13. Dezember 1978  
 Offenlegungstag: 19. Juni 1980

2853769

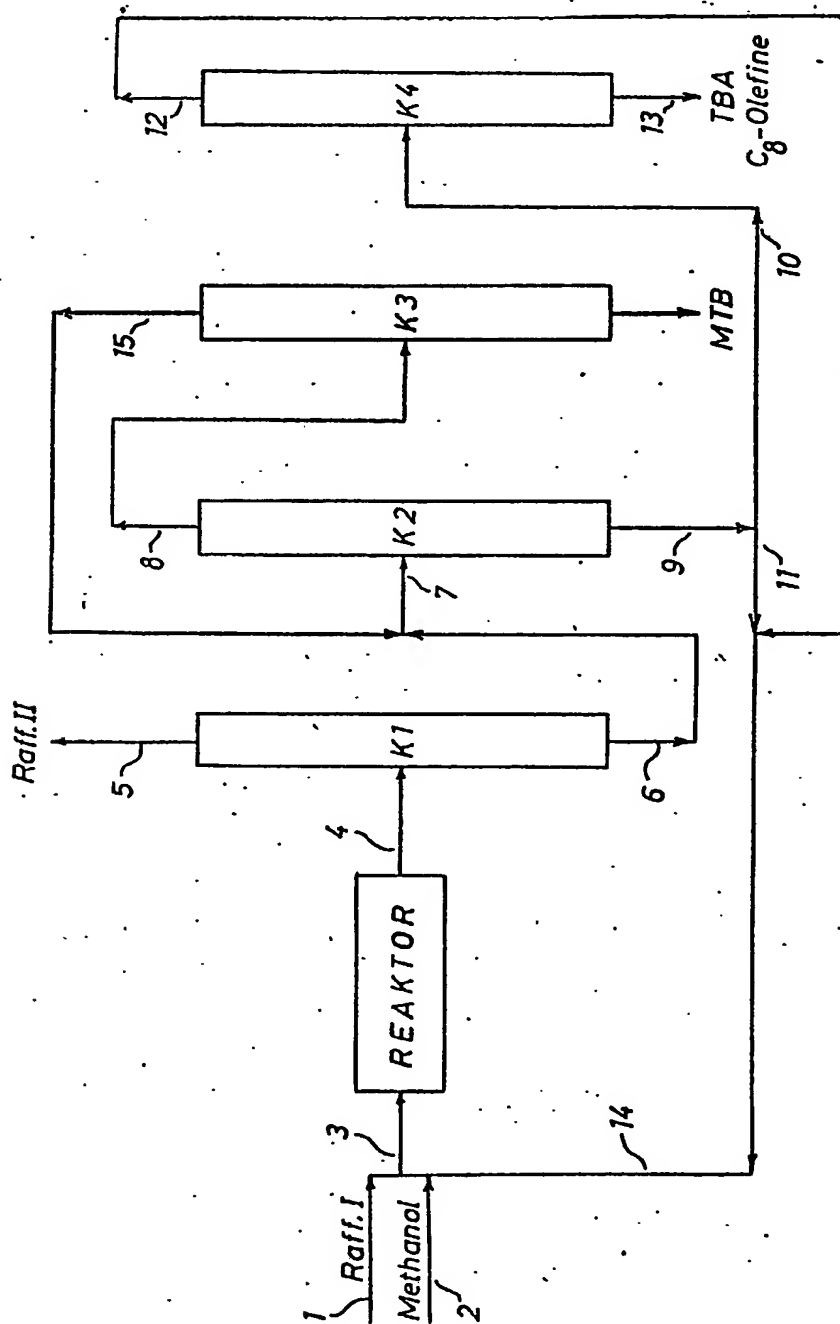


Abb. 1

030025/0358

ORIGINAL INSPECTED